

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



2000円 2000円

(4,000円)
優先権主張

特 許 願

田 名 アメリカ合衆国
出 願 日 1975年11月26日
出 願 号 635564

昭和57年11月24日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発 明 の 名 称
一部水素添加されたブロック共重合体
を含む組成物、およびそれから作られた物品

2. 発 明 者
住 所 アメリカ合衆国テキサス州ケイティ、パーク・
ダウン・レイン21606
氏 名 リチャード・ジョウジフ・ギルバート・ドミ
ンゲーズ

3. 特 許 出 願 人
住 所 オランダ国ハーグ、カンル・ワアン・ビル
ラーン30
名 称 シェル・インターナショナル・リサーチ・
マーチャント・ピー・ビー・ワイ
代 表 者 アドリアヌス・ピーテル・ビールン
国 籍 オランダ国

4. 代 理 人
郵便番号 105
住 所 東京都港区芝愛宕町1丁目3番地
第9森ビル8階 (電話 434-2951~3)
氏 名 (2967) 井理士 川 原 田 幸 (外1名)

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-65551

⑬公開日 昭52.(1977) 5.31

⑫特願昭 51-140286

⑫出願日 昭51.(1976) 11.24

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7016 48
7016 48

⑫日本分類

250C3/8.2
250C3/2

⑫ Int. Cl²

C08L 53/0211
(C08L 53/02
C08L 23/16)

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称 一部水素添加されたブロック共重合体を含む組成物、およびそれから作られた物品

2. 特許請求の範囲

(1) モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックを少なくとも2つ有しそして脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックを少なくとも1つ有する一部水素添加されたブロック共重合体を含む組成物において、
(a) 下記組成のブロック共重合体混合物/100重量部、

(a-1) 少なくとも1種のブロック共重合体 A 50~90重量部、しかしてこのブロック共重合体 A は、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロック A₁ を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロック A₂

を少なくとも1つ有し、重合体ブロック A₁ はブロック共重合体 A の全量の25~35重量%を占め、そして重合体ブロック A₁ の各々は7,500~15,000の平均分子量を有するものであり、

(a-2) 少なくとも1種のブロック共重合体 B 10~50重量部、しかしてこのブロック共重合体 B は、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロック B₁ を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロック B₂ を少なくとも1つ有し、重合体ブロック B₁ はブロック共重合体 B の全量の25~35重量%を占め、そして重合体ブロック B₁ の各々は20,000~37,000の平均分子量を有するものであり、

(b) 炭化水素油 50～150 重量部、

(c) 5～25 d₉/分のメルトフロー値を有する

α-オレフィン重合体 25～90 重量部、

(d) 樹脂 0～35 重量部、

(e) 微細充填剤 0～150 重量部

を含有することを特徴とする組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の組成物において、前記ブロック共重合体 A および B が、ジエンブロック中の二重結合の少なくとも 95% が還元されるまで水素添加されたものであることを特徴とする組成物。

(3) 特許請求の範囲第2項記載の組成物において、前記ブロック共重合体 A および B が、ジエンブロック中の二重結合の少なくとも 99% が還元されるまで水素添加されたものであることを特徴とする組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体 A および B のなかの各々の重合体ブロックのうちの1個またはそれ以上が、共重合可能単量体を 35 重

量以下含むものであることを特徴とする組成物。

(5) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、重合体ブロック A₁ および B₁ 中の共重合可能単量体が脂肪族共役ジエン炭化水素であることを特徴とする組成物。

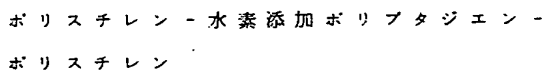
(6) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、重合体ブロック A₂ および B₂ の中の共重合可能単量体が、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素であることを特徴とする組成物。

(7) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、ブロック共重合体 A および B の中の個々の重合体ブロックのうちの1個またはそれ以上が、モノビニルピリジン、アクリロニトリル、アクリル酸系エステル（たとえばメチルメタクリレート）または不飽和エステル（たとえばビニルアセテート）の如き極性単量体であることを特徴とする組成物。

(8) 特許請求の範囲第7項記載の組成物において、極性単量体の重合体が前記のブロック共重合

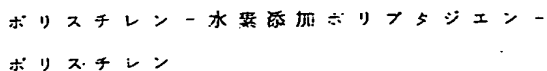
体 A および/またはブロック共重合体 B にグラフトされていることを特徴とする組成物。

(9) 特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体 A が次式



の構造またはその分枝同族体型構造を有するものであり、このポリスチレンブロックがブロック共重合体 A の 27～33% を占め、各ポリスチレンブロックが 9,000～13,000 の平均分子量を有するものであることを特徴とする組成物。

(10) 特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体 B が次式



の構造またはその分枝同族体型構造を有するものであり、このポリスチレンブロックが前記共重合

体の 28～35 重量% を占め、そして各ポリスチレンブロックが 23,000～35,000 の平均分子量を有するものであることを特徴とする組成物。

(11) 特許請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の組成物において、このブロック共重合体混合物 100 重量部中にブロック共重合体 A が 60～80 重量部含まれており、ブロック共重合体 B が 20～40 重量部含まれていることを特徴とする組成物。

(12) 特許請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体 A および B に混合されるべき α-オレフィン重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、「耐衝撃性」等級のこれらの重合体、またはエチレン/プロピレン共重合体であることを特徴とする組成物。

(13) 特許請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体 A および B に混合すべき炭化水素油が、30 重量% より多い芳香族含有量（クレールゲル分析により測定）および 100～500 SSU の粘度（38℃）

を有する精製石油生成物の留分であることを特徴とする組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体AおよびBに混合できる前記樹脂が、ブロック共重合体AおよびBの中の重合体ブロックA₁およびB₁に対して融和性を有するものであることを特徴とする組成物。

(5) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、前記樹脂がアタクチックポリプロピレンオリゴマー、 α -メチルスチレン重合体、または α -メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体であることを特徴とする組成物。

(6) 特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の組成物において、ブロック共重合体AおよびBに混合され得る前記微細充填剤が、炭酸カルシウム、二酸化チタンまたはカーボンブラックであることを特徴とする組成物。

(7) 特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の組成物において、明細書本文中の実施

例に実質的に開示されている組成物。

(8) 特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の組成物を使用して製造された物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックを少なくとも2つ有し、そして脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックを少なくとも1つ有する一部水素添加(partially hydrogenated)ブロック共重合体を含む組成物に関するものである。

米国特許第3589036号明細書には、前記の型の一部水素添加ブロック共重合体と、ポリスチレンと、希釈油(エキステンジンオイル)と充填剤とを含む組成物が開示されている。この公知組成物は靴等の履物の製造原料として適当なものである。しかしながら、この組成物を使用して作られた履物用部材は、「象皮現象」(elephant hide)として知られている状態になることがある。この「象皮現象」は、比較的厚い皮革状物品を曲げたときにこのような物品の内面(圧縮面)が

「しわのある面」になることである。さらに、この公知組成物は、金型から取出すのが困難であることが多い。

本発明の目的は、これらの欠点のない組成物を提供することである。

本発明は、

(a) 次の組成のブロック共重合体混合物100重量部、

(a-1) 少なくとも1種のブロック共重合体A 50～90重量部、しかしてこのブロック共重合体Aは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックA₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックA₂を少なくとも1つ有するものであり、重合体ブロックA₁はブロック共重合体Aの全重量の25～35重量%を占め、そして重合体ブロックA₁の

各々は7,500～15,000の平均分子量を有するものであり、

(a-2) 少なくとも1種のブロック共重合体B 10～50重量部、しかしてこのブロック共重合体Bは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックB₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックB₂を少なくとも1つ有するものであり、重合体ブロックB₁はブロック共重合体Bの全重量の25～35重量%を占め、重合体ブロックB₁の各々は20,000～37,000の平均分子量を有するものであり、

(b) 炭化水素油 50～150重量部、

(c) 5～25 d₁₉/分のメルトフロー値を有する α -オレフィン重合体 25～90重量部、

(d) 樹脂 0～35重量部、

(e) 微細充填剤0〜150重量部

を含有することを特徴とする組成物に関するものである。

本発明の組成物の中のブロック共重合体は、線状、分枝状または星型 (star-shaped) 構造のものであつてよい。これは有機リチウム系開始剤の存在下における溶液重合により製造できる。そしてこれは、たとえば所望単量体を順次導入することにより製造でき、あるいは当業界において周知の重合技術およびカップリング技術を適宜組合せて利用することにより製造できる。この製法により得られたブロック共重合体に水素添加を行なう。この水素添加は、前記ジエンブロック中のオレフィン型二重結合の少なくとも95% (好ましくは、少なくとも99%) が還元されるまで、実施することができる。この結果、ポリオレフィン型の重合体ブロックまたはそれによく似た型の重合体ブロックが生ずる。

使用されるジエンがブタジエンである場合には、1,2-構造体を25〜45%含む重合体ブロック

水素との共重合体が存在し得る。さらに、モノビニルピリジン、アクリロニトリル、アクリル酸系エステル (たとえばメチルメタクリレート) または不飽和エステル (または共重合成分) の如き極性単量体をインター重合成分として使用することもでき、あるいは、その重合体を、前もつて形成されたブロック共重合体中の連鎖にグラフト結合により結合させることもできる。

好ましくは、ブロック共重合体Aは次式

ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン

の構造を有するものであり (あるいはその分枝同族体型構造を有するものであり)、ポリスチレンブロックは該共重合体の27〜33%を占め、そしてポリスチレンブロックの各々は9,000〜13,000の平均分子量を有するものである。また、好ましくは、ブロック共重合体Bはブロック共重合体Aの場合と同じ単量体から構成されたものであり、共重合体Bはポリスチレンブロックを28〜35重量% (共重合体Bの重量基準) 含み、

が得られるように重合条件を調節するのが有利である。このようなブロックに水素添加を行なう場合には、エチレンとブテン-1とからなる正規 (regular) 共重合体ブロックであるかまたはそれに似た生成物が得られる。使用される共役ジエンがイソブレンである場合には、エチレンとプロピレンとの正規共重合体ブロックであるかまたはそれに似た水素添加生成物が得られる。前記のブロック共重合体に似たブロック共重合体を得られるような「モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素と α -オレフィン混合物とのブロック共重合」を含む直接合成法を用いてもよい。本発明は、この直接製造法および前記水素添加方法により製造されたや々の前記ブロック共重合体の使用を包含するものであることが理解されるべきである。

前記重合体ブロックの各々は共重合可能単量体を35重量%以下含有し得る。たとえば、前記のいずれかのブロックの中に、共役ジエンとモノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化

し、該ブロックの各々は23,000〜35,000の平均分子量を有するものである。さらにまた、好ましくは、前記ブロック共重合体混合物100重量部の中で、ブロック共重合体Aは60〜80重量部を占め、ブロック共重合体Bは20〜40重量部を占める。本明細書に記載の分子量は、たとえばゲル透過 (gel permeation) クロマトグラフィ法等により測定された数平均分子量である。

前記のブロック共重合体混合物に混合されるべき α -オレフィン重合体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、「耐衝撃性」等級 (impact grades) のこれらの重合体、および共重合体 (たとえばエチレン/プロピレン共重合体) があげられる。ポリプロピレンが好ましい重合体である。

このポリオレフィンは5〜25dg/分のメルトフロー値を有するものであるべきである。「耐衝撃性」等級の重合体が使用される場合には、これは、たとえばポリプロピレンまたはポリプロピレン混合物をエチレン/プロピレンランダム共重

合体で変性して作ったエチレン変性プロピレン系共重合体を含むものであつてもよい。一般に、かかる耐衝撃性付与成分は1〜30重量%含まれるであろう(前記ポリオレフィン全量基準)。

ブロック共重合体AおよびBに混合されるべき炭化水素油は、芳香族含有量(クレーゲル法により測定された値)が30重量%より少ない精製石油生成物の留分であつてよく、そしてその粘度は一般に38℃において100〜500 SSUである。

前記樹脂はブロック共重合体100重量部当り0〜35重量部使用するのが好ましく、そしてこの樹脂は、ブロック共重合体AおよびBの中の重合体ブロックA₁およびB₁に対して融和性を有するものであることが好ましい。好ましい樹脂の例にはアタクチックポリプロピレンオリゴマー、 α -メチルスチレン重合体、 α -メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体があげられるが、他の樹脂も使用できる。

ブロック共重合体AおよびBに混合できる微細

靴底は、後で接着または縫着により上革部に取付けることができる。本発明の組成物を用いた場合には金型からユニット靴底製品が容易に除去でき、そして表面上にウエルドライン(weld lines)が残ることがないということが見出された。さらに、かくして製造された靴底はきずがつかなく、摩耗が比較的少なく、しかも象皮現象は実質的に認められないことも見出された。この靴底は、金型を用いて比較的短い成形サイクル時間(cycle time)で製造できる。このユニット靴底はすぐれた皮革代用物であり、そしてこれは従来のビニル靴底よりもはるかにすぐれている。ズック靴の上部部材の上で射出成形を行なつて靴底を作つてこれを直接に該上部部材と結合させることを包含する「射出成形靴底の製造」の場合にも、本発明の組成物は有利に使用できる。

本発明の組成物の各構成成分は常法により混合でき、たとえば、押出し、パンバリミキシングの如き混合方法により、あるいは乾式混合方法により混合できる。乾式混合の場合には、前記ブロッ

充填剤の例には炭酸カルシウム、クレー、二酸化チタン、カーボンブラックがあげられる。

本発明の組成物は履物用部材の製造原料として使用できるけれども、これはまたその他の種々の最終用途にも有利に使用でき、たとえばワイヤおよびケーブルの被覆材としても適当である。かかる被覆材は、被覆材のねじれを伴うことなく緊張下に曲げることができ、あるいは巻くことができるものでなければならないが、この条件は本発明の組成物の使用により完全に満たすことができる。また、ホースの如き管状製品を、本発明の組成物を用いて製造することも可能である。

本発明の組成物を履物部材に使用することについて説明する。たとえば射出成形により靴底が製造できる。また、押出成形により作つた厚板材料を靴底の形に切取ることにより厚板状靴底が製造できる。本発明の組成物の長所は、ユニット靴底を射出成形により作る時に最もよくあらわれる。ここに「ユニット靴底」とは、ヒールの部分も一体化して作つた靴底のことである。このユニット

共重合体を4 μ 未満の平均粒度(直径)を有する粒子の形で製造し、あるいはこのような寸法の粒子に粉碎し、そしてこの粒子に前記希釈油(エキステンジンオイル)を吸収させるのが好ましい。その後、残りの粉末状成分が添加でき、そして烈しい乾式混合操作が実施できる。このような混合は、たとえばPVCの乾式混合のときに長年にわたつて使用されている周知の乾式混合装置を用いて実施できる。

本発明の組成物の重要な用途のもう1つの例は、スポーツ用(たとえばゴルフ用)、業務用(たとえば自動車、機械装置の駆動、かじ取り操作用)等の手袋の材料として使用することである。この分野においても本組成物は若干のすぐれた長所を有し、たとえば、これは一般に手の堅さ(hardness)と似るように成形でき、したがつて自転車運転者、機械装置運転者等により従来経験されていた緊張感および感覚喪失感が実質的に減少できる。第2番目に、本組成物は手袋の表面部材として特に有用である。なぜならばこれは、ス

ブーツ器具またはかじ取り装置のハンドルの回りに沿つて撓曲したときに、隆起部またはねじれ部を形成する傾向を全く有しないからである。第3番目に、これは手袋として使用されたときに、その有効寿命が非常に長い（これに対し、従来の組成物から作られた手袋は、スポーツ器具またはかじ取り部（たとえば舵輪）の表面に適用されて高度の緊張下に保たれたときに、その寿命が比較的短いのである）。

本発明の構成および効果を一層詳細に説明するために、次に実施例を示す。

実施例

押出混合（extrusion blending）操作により下記の組成物を製造した。

成 分	重 量 部			
	公知技術		本発明	
	I	II	+1	+2
ブロック共重合体A	100	—	60	80
ブロック共重合体B	—	—	40	20
ブロック共重合体C	—	100	—	—
希 釈 油	100	98	100	100
ポリステレン	—	60	—	—
ポリプロピレン（メル トフロー値 / 2 dg /分）	50	—	50	50
樹 脂	20	10	20	20
性 質				
組成物のメルトフロー 値（dg / 分）	20	15	4.5	14
ユニット靴底のテー パー摩耗度	0.50	0.35	0.20	0.35
カットグロウス抵抗	1 MM	100 M	2 MM+	2 MM+

上表について説明する。本発明に従つて作成された2種の組成物試料に対する比較対照試料として使用された組成物試料Ⅱ（公知技術に従つて作

成されたもの）は、ブロック共重合体Cを含むものであつた。このブロック共重合体Cはステレンとブタジエンとの分枝状ブロック共重合体であつて、その結合ステレン（bound styrene）含有量は44重量%であつた。ブロック共重合体Aは次式

ポリステレン-水素添加ブタジエン-ポリステレン（ブロックの分子量：10,000～54,000～10,000）

の構造を有するものであつた。ブロック共重合体Bも上記と同様な構造を有するものであつたが、ただしそのブロックの分子量は次の通りであつた。

29,000～116,000～29,000

公知技術に従つて作成された対照組成物試料Ⅰに含まれる樹脂は、「ピコテックス / 20」なる商品名で市販されているメチルステレン/ビニルトルエン共重合体であつた。公知技術に従つて作成された対照組成物Ⅱならびに本発明に係る2種の組成物試料に配合された樹脂は、「アモコ / 8-290」なる商品名で市販されているα-メチ

ルステレン重合体であつた。これらの組成物試料をデスマ成形機においてモノバック金型に入れて射出成形を行ない、ユニット靴底を製造した。対照公知試料Ⅱの場合のサイクル時間は120秒であり、その他の組成物試料（すなわち、他のユニット靴底作成用試料）のサイクル時間は90秒であつた。

対照公知組成物試料から作られたユニット靴底は金型から除去するのが困難であり、表面にウェルドラインが認められた。これに対し、本発明に係る組成物試料から作られたユニット靴底は容易に除去でき、ウェルドラインは全く認められなかつた。対照公知ユニット靴底試料は、本発明に係るユニット靴底よりも摩耗度のはるかに大きかつた。対照公知ユニット靴底試料を90度（角度）曲げた場合には、この屈曲試料の内面に象皮現象が認められた。一方、本発明に係るユニット靴底試料を同じように曲げた場合には、象皮現象は全く認められなかつた。さらに、前記の表に示されているように、本発明に係る組成物試料のカット

グロウス抵抗 (cut growth resistance) は対照
公知試料の該抵抗よりもはるかに良好であつた。

試験方法

カットグロウス：標準寸法 (0.25 cm) の切り
きず (カット) を成形材料のストリップ上につけ
る。そして、この切りきずを「500% 生長させ
る」(すなわち、もとの大きさの500%の大き
さのきず (1.5 cm) に拡大させる) のに必要な屈
曲回数を測定する。

テーバー摩耗度 (Taber abrasion)：円板状
試料を標準条件下に2つのといし車により摩耗さ
せる。1000回転 (1000サイクル) 後に摩
滅量 (cm³) を、1000回転後の摩耗逸失重量
(g) を被測定材料の密度値で割ることにより算出す
る。

代理人の氏名 川原田 幸
同 川原田 一 穂

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 委 任 状 (原文及訳文)	各 1 通
(3) 優 先 権 証 明 書 (原文及訳文)	各 1 通
(4) 願 書 副 本	1 通

6. 前記以外の発明者、
特許出願人または代理人

(1) 代 理 人
郵便番号 105
住 所 東京都港区芝罘町1丁目3番地
第9森ビル8階 (電話 434-2951~3)
氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂